

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.1.2004

10/542641

Rec'd PCT/PTO 19 JUL 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

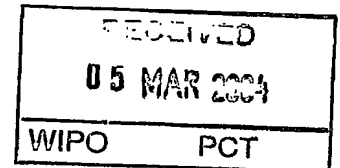
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 1月29日

出願番号  
Application Number: 特願2003-019966

[ST. 10/C]: [JP 2003-019966]

出願人  
Applicant(s): 帝人株式会社

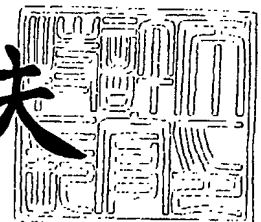


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36492

【提出日】 平成15年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09C 1/44  
C08J 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 暁開 真之

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 大森 智

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 松村 俊一

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

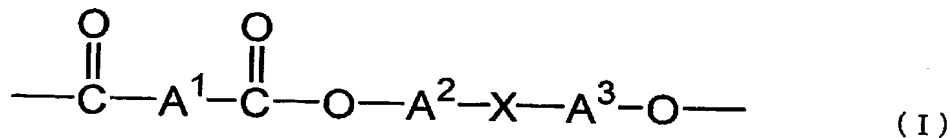
【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

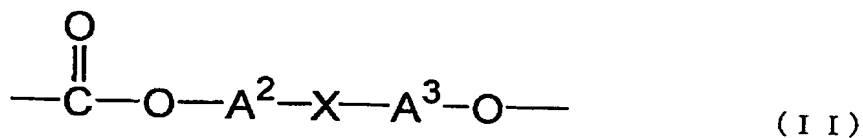
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素繊維 100 重量部に対して 0.01～100 重量部の熱可塑性樹脂により被覆された炭素繊維であって、該熱可塑性樹脂が下記構成単位 (I) およびまたは (II)

【化 1】

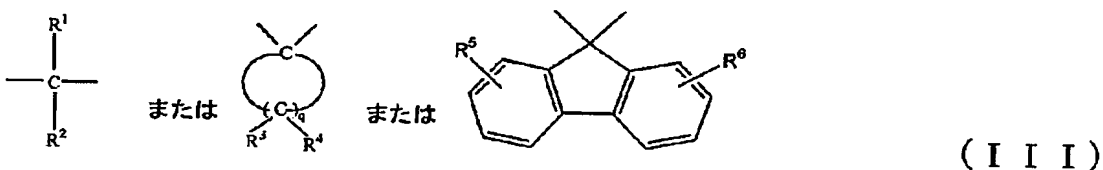


【化 2】



【上記式 (I) 中の A<sup>1</sup>は置換されてもよい芳香族基であり、(I)、(II) 中の A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は各々置換されてもよいフェニレン基である。Xは下式群 (III)

【化 3】

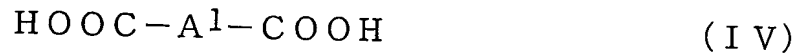


から選ばれる基を表す。上記式群 (III) 中の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>および R<sup>6</sup>は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 5 または 6 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基および炭素数 6～12 のアラルキル基から選ばれる少なくとも 1 種の基である。q は 4～10 の整数を示す。]

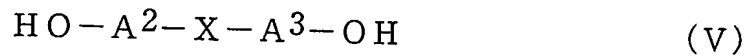
からなる全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネート、全芳香族ポリカーボネートのいずれかである炭素繊維。

【請求項 2】 該炭素繊維がカーボンナノチューブである請求項 1 記載の炭素繊維。

【請求項 3】 前記記載の全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネート、全芳香族ポリカーボネートが  
下記式 (I V)

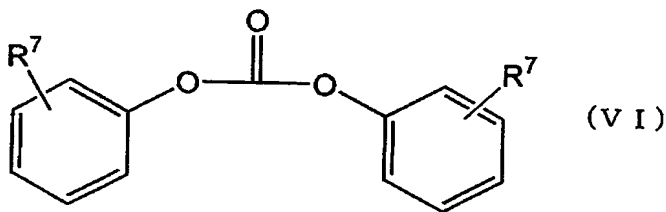


[上記式 (I V) 中の  $\text{A}^1$  は上記式 (I) における定義と同じである。]  
で示される芳香族ジカルボン酸成分 (a) と下記式 (V)



[上記式 (V) 中の  $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{X}$  は上記式 (I) における定義と同じである。]  
で示される芳香族ジオール成分 (b)、および下記式 (V I)

【化 4】



[上記式 (V I) 中の 2 つの  $\text{R}^7$  は、それぞれ、互いに同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、エステル基、あるいは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基から選ばれる。]

で表されるジアリールカーボネート (c) を下記式 (1)、(2)

$$0 \leq \text{A} / \text{B} \leq 1.05 \quad (1)$$

$$0.9 \leq \text{C} / (\text{A} + \text{B}) \leq 1.1 \quad (2)$$

[式中、A は芳香族ジカルボン酸成分 (a)、B は芳香族ジオール成分 (b)、C はジアリールカーボネート (c) の各モル数である。]

を同時に満足するモル割合で反応を行うことにより得られる熱可塑性樹脂である請求項 1 または 2 に記載の炭素繊維。

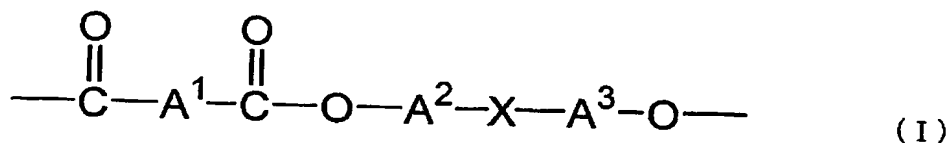
【請求項 4】 芳香族ジカルボン酸成分 (a) がテレフタル酸およびまたはイソフタル酸、芳香族ジオール成分 (b) がビスフェノール A、ジアリールカー

ボネート (c) がジフェニルカーボネートである請求項 3 に記載の炭素繊維。

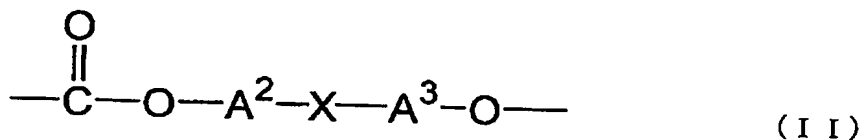
【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 記載の炭素繊維と熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 下記構成単位 (I) およびまたは (I I)

【化 5】

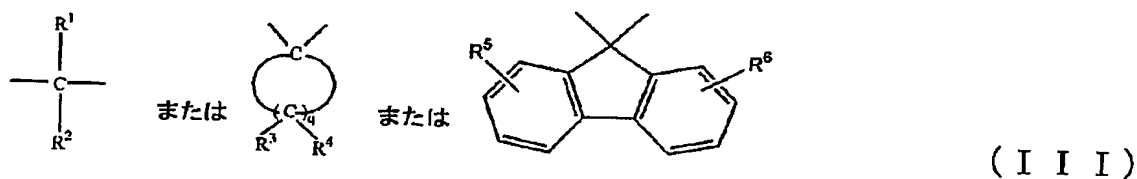


【化 6】



[上記式 (I) 中の  $A^1$  は置換されてもよい芳香族基であり、(I)、(I I) 中の  $A^2$ 、 $A^3$  は各々置換されてもよいフェニレン基である。X は下式群 (I I I) から選ばれる基を表す。

【化 7】



上記式群 (I I I) 中の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 5 または 6 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基および炭素数 6 ～ 12 のアラルキル基から選ばれる少なくとも 1 種の基である。q は 4 ～ 10 の整数を示す。]

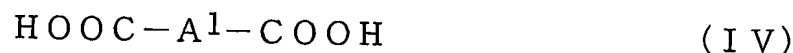
からなる熱可塑性樹脂の重合前に、あらかじめ重合原料に炭素繊維を加え重合を行なうことを特徴とする熱可塑性樹脂で被覆された炭素繊維の製造方法。

【請求項 7】 該あらかじめ重合原料に加えられる炭素繊維が、硝酸、硫酸

の混合溶液中で表面処理を施された炭素繊維である請求項 6 記載の炭素繊維の製造方法。

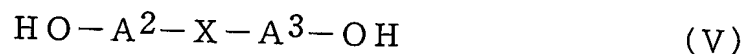
【請求項 8】 該あらかじめ重合原料に加えられる炭素繊維が、ボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等の物理処理により炭素繊維を溶媒中に分散させた炭素繊維分散液状態で加えられることを特徴とする請求項 6 記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 9】 (1) 下記式 (I V)



[上記式 (I V) 中の  $\text{A}^1$  は上記式 (I) における定義と同じである。]

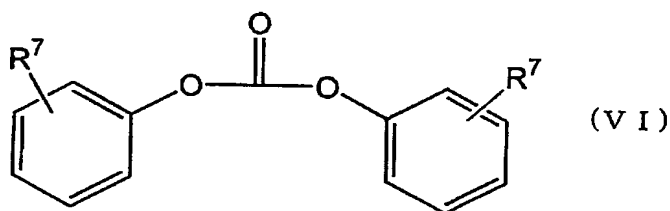
で示される芳香族ジカルボン酸成分 (a) と下記式 (V)



[上記式 (V) 中の  $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{X}$  は上記式 (I) における定義と同じである。]

で示される芳香族ジオール成分 (b)、および下記式 (V I)

【化 8】



[上記式 (V I) 中の 2 つの  $\text{R}^7$  は、それぞれ、互いに同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、エステル基、あるいは炭素数 1～6 のアルキル基から選ばれる。]

で表されるジアリールカーボネート (c) を下記式 (1)、(2)

$$0 \leq \text{A} / \text{B} \leq 1.05 \quad (1)$$

$$0.9 \leq \text{C} / (\text{A} + \text{B}) \leq 1.1 \quad (2)$$

[式中、 $\text{A}$  は芳香族ジカルボン酸成分 (a)、 $\text{B}$  は芳香族ジオール成分 (b)、 $\text{C}$  はジアリールカーボネート (c) の各モル数である。]

を同時に満足するモル割合で反応を行うことにより得られる熱可塑性樹脂に、

(2) 該反応前に炭素繊維 (N) を

$$0.001 \leq (n) / (m) \leq 1.0 \quad (3)$$

[式中、mは芳香族ジカルボン酸成分(a)、芳香族ジオール成分(b)、ジアリールカーボネート(c)の重量部の総和を示し、(n)は炭素繊維(N)の重量部を示す。]

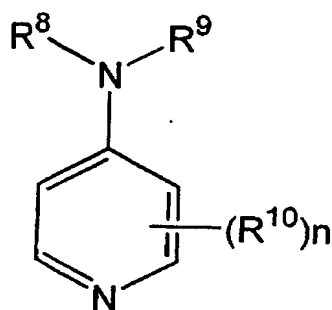
を満足する割合で加えて反応を行ない

(3) 得られた反応物を有機溶媒に溶かし炭素繊維成分をろ過、分離する事により得られる請求項6記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項10】 請求項9記載の芳香族ジカルボン酸成分(a)がテレフタル酸およびまたはイソフタル酸、芳香族ジオール成分(b)がビスフェノールA、ジアリールカーボネート(c)がジフェニルカーボネートである炭素繊維の製造方法。

【請求項11】 請求項6記載の熱可塑性樹脂の重合触媒として下記式(VII)

【化9】



(VII)

[上記式(VII)中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は、各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。また、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>との間に結合があってもかまわない。R<sup>10</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。nは0～4の整数を示す。]

のピリジン系触媒を使用する請求項6記載の炭素繊維の製造方法。



【請求項 12】 請求項 11 の触媒がジメチルアミノピリジンであることを特徴とする請求項 6 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 13】 請求項 11 ～ 12 において、触媒としてアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を併用する炭素繊維の製造方法。

【請求項 14】 該アルカリ金属塩が炭酸カリウムおよびまたはビスフェノール A のジナトリウム塩である請求項 13 記載の炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性樹脂で表面を被覆した炭素繊維、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

炭素繊維の表面をポリマーで被覆した報告例としては特開平 3-287821 号公報（特許文献 1）には極細炭素フィブрилの表面をポリスチレン、ポリエチレン、ポリアクリル酸等のポリオレフィンで被覆し表面の濡れ性を改良したとの報告例が有る。

【0003】

特開平 5-106163 号公報（特許文献 2）には炭素繊維表面にカルボジイミド試薬を付着させポリアミド、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂との界面の接着性を改善するといった報告例が有る。

【0004】

また特開平 6-322092 号公報（特許文献 3）にはチタン酸カリウムウィスカー表面をオルガノポリシロキサンにて被覆しポリカーボネート樹脂界面との安定性を改善するといった報告例が有る。

【0005】

このほか公知の技術としてガラス繊維の表面をシランカップリング剤で表面処理しマトリックスで有るポリマーとの接着性を改善する事が知られている。

【0006】

## 【特許文献1】

特開平3-287821号公報

【0007】

## 【特許文献2】

特開平5-106163号公報

【0008】

## 【特許文献3】

特開平6-322092号公報

【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

炭素繊維と樹脂との組成物を製造する際、炭素繊維は樹脂、溶剤との接着性、親和性が悪く、組成物の機械強度の向上を達成する事が困難で有る。

【0010】

## 【課題を解決するための手段】

炭素繊維と樹脂との組成物を製造するに際して、樹脂との親和性を向上させるため炭素繊維の表面をマトリックスである樹脂と相溶性の高い樹脂、すなわち特定構造の全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネート、全芳香族ポリカーボネートのいずれかであらかじめ被覆した炭素繊維、及びその製造方法を提供する事に有る。

【0011】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的内容すなわち炭素繊維およびその製造方法について詳述する。

【0012】

## &lt;炭素繊維について&gt;

本発明において用いられる炭素繊維としては、直径が300nm以下、好ましくは0.3~250nm、さらに好ましくは0.4~100nmである。直径が0.3nm以下のものは実質的に製造が困難であり、300nm以上のものは溶媒中での分散の改善効果が少ないため好ましくない。

## 【0013】

またアスペクト比の好ましい値として上限の制限はないが下限としては5.0以上さらには10.0以上、さらに好ましくは50.0以上である事が好ましい。

## 【0014】

炭素繊維の形状としてはグラフェンシートが円筒状に巻かれたもので、この円筒が単層のものでも複数の層からなるものでも構わない。またグラフェンシートがカップ状に積み重なったものでも構わない。すなわち本発明は、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、カップスタック型カーボンナノチューブを用いた繊維組成物をも包含する。

## 【0015】

これら炭素繊維は従来既知の方法で製造され、気相流動法、触媒担持型気相流動法、レーザーアブレーション法、高圧一酸化炭素法、アーク放電法等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

## 【0016】

## &lt;炭素繊維の前処理&gt;

また、炭素繊維を熱可塑性樹脂で被覆する際、炭素繊維をあらかじめ物理処理、化学処理を施しておくことが好ましい。

## 【0017】

化学処理の好ましい例としては硝酸、硫酸の混合液、硫酸、過酸化水素の混合液を使用することが好ましく、超音波存在下で処理することがさらに好ましい。

## 【0018】

物理処理の好ましい例としてはボールミル、ビーズミル、超音波処理、強力なせん断処理等などが挙げられる。

## 【0019】

以下、本発明の具体的内容について、本発明で製造しようとする全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネート、全芳香族ポリカーボネートについて詳述する。

## 【0020】

＜全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネートおよび芳香族ポリカーボネート＞

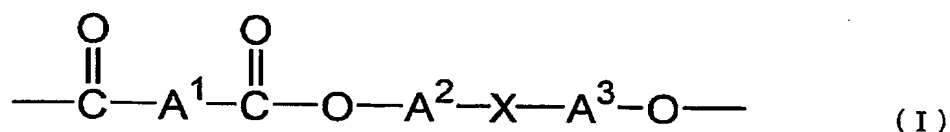
以下、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネートおよび全芳香族ポリカーボネートの組成物およびその製造方法について詳細に説明する。

#### 【0021】

本発明で用いる全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネートおよび全芳香族ポリカーボネート (M) は実質的に線状のポリマーであって、下記構成単位 (I)、(II) を有している。

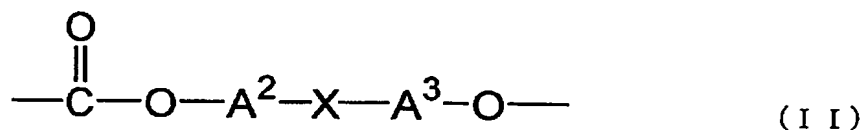
#### 【0022】

【化10】



#### 【0023】

【化11】



#### 【0024】

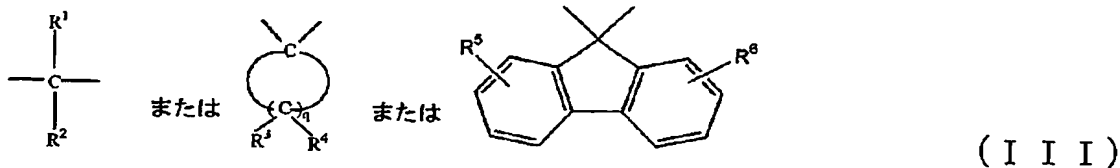
構成単位 (I) 中の  $A^1$  は置換されていても良い芳香族基であり、より具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、ジフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルインダン基等の炭素数 6 ～ 20 の二価の芳香族基である。該芳香族基は、水素の一部または全部がメチル基等の炭素数 1 ～ 3 のアルキル基や、塩素、フッ素等のハロゲン原子等で置換されていてもよい。構成単位 (II) 中の  $A^2$  及び  $A^3$  は各々独立に置換されていても良いフェニレン基であり、メチル基等の炭素数 1 ～ 3 のアルキル基や塩素、フッ素等のハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

#### 【0025】

Xは下記式群 (I I I)

【0026】

【化12】



【0027】

から選ばれる基を表わす。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、各々独立に水素原子、塩素、フッ素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5または6のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基；ベンジル基等の炭素数6～12のアラルキル基から選ばれる。qは4～10の整数を示す。

【0028】

本発明の全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネートおよび全芳香族ポリカーボネートの重合度は、フェノール／1,1,2,2-テトラクロロエタン混合溶媒（重量比60／40）中、炭素繊維をのぞいたポリマー重量分の濃度が1.2 g／100 mlで、温度35℃で測定した還元粘度が0.05～3.0、好ましくは0.3～2.5である。であることが好ましい。

【0029】

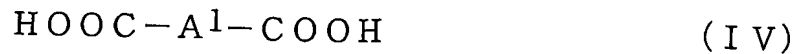
本発明のもう1つの目的は、表面が該全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネートおよび全芳香族ポリカーボネートに被覆された炭素繊維の製造方法を提供することにある。

【0030】

以下、該全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネートおよび全芳香族ポリカーボネート (M) の製造方法について詳細に述べる。

【0031】

本発明では芳香族ジカルボン酸成分として、下記式 (I V)



[上記式 (IV) 中の  $\text{A}^1$  は上記式 (I) における定義と同じである。]

で表わされる芳香族ジカルボン酸 (a) が使用される。

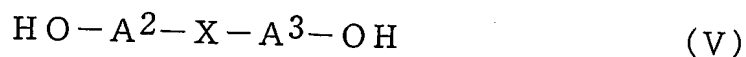
#### 【0032】

上記式 (IV) の  $\text{A}^1$  は置換されていても良い芳香族基であり、具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、ジフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルインダン基等の炭素数 6 ~ 20 の二価の芳香族基である。また該芳香族基は、水素の一部または全部がメチル基等の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基や塩素、フッ素等のハロゲン原子等で置換されてもよい。このような芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等を挙げることができる。これらの芳香族ジカルボン酸は単独で用いても、複数を同時に用いてもよい。なかでも良好な非結晶性ポリマーを得る上で、特に、テレフタル酸とイソフタル酸を同時に用いることが望ましい。

#### 【0033】

一方、本発明の方法で用いられるジオール成分 (b) は、下記式 (V) で表わされるものである。

#### 【0034】

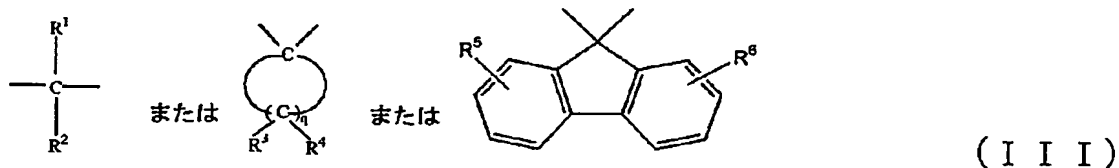


[上記式 (V) 中の  $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{X}$  は上記式 (I) における定義と同じである。]

上記式 (V) の  $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$  は各々独立に置換されても良いフェニレン基であり、該フェニレン基は、水素の一部または全部が、メチル基等の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基や、塩素、フッ素等のハロゲン原子等の置換を有していてもよい。また  $\text{X}$  は下記式群 (III)

#### 【0035】

## 【化13】



## 【0036】

から選ばれる基を表わす。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、各々独立に水素原子、塩素、フッ素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5または6のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基；ベンジル基等の炭素数6～12のアラルキル基から選ばれる。qは4～10の整数を示す。

## 【0037】

このような芳香族ジオール成分 (b) としては、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2,2-ビス (3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン等が例示され、これらのうち、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンが好ましい。これらの芳香族ジオール成分も、単独で用いても、複数を同時に用いてもよい。

## 【0038】

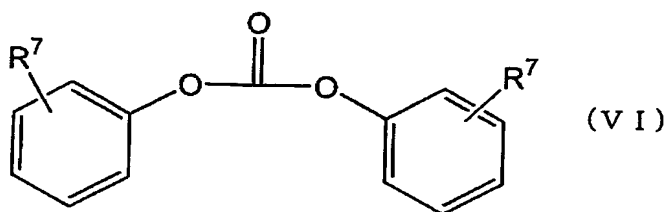
本発明の方法では、生成するポリマーの性質を損なわない範囲 (例えば、1モル%以上、15モル%以下) で、上記の芳香族ジオール成分の一部を、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の他の芳香族ジオール成分と置き換えてもよい。

## 【0039】

また、本発明の方法で用いられるジアリールカーボネート (c) は、下記式 (V I) で表される化合物である。

【0040】

【化14】



【0041】

[上記式 (VI) 中の2つのR<sup>7</sup>は、それぞれ、互いに同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、エステル基、あるいは炭素数1～6のアルキル基から選ばれる。]

【0042】

上記式中のR<sup>7</sup>は具体的には水素；塩素、フッ素等のハロゲン原子；水酸基；カルボキシ基；メチルエステル基、エチルエステル基等の炭素数1～6のエステル基；メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～3の低級アルキル基等で置換されていてもよい。

【0043】

このようなジアリールカーボネート (c) としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられるが、これらのうちでもジフェニルカーボネートが特に好ましい。これらのジアリールカーボネートは単独で用いても、複数を同時に用いてもよい。

【0044】

本発明の方法において、上記の化合物 (a)、(b) および (c) は、下記2つの関係式 (1)、(2)

$$0 \leq A/B \leq 1.05 \quad (1)$$

$$0.9 \leq C/(A+B) \leq 1.2 \quad (2)$$

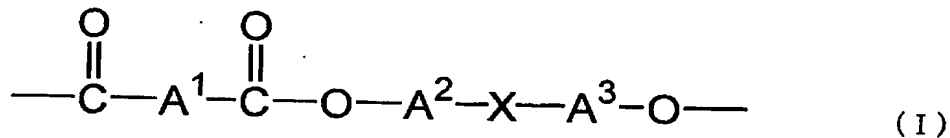
[式中、Aは芳香族ジカルボン酸成分 (a)、Bは芳香族ジオール成分 (b)、Cはジアリールカーボネート (c) の各モル数である。]



を同時に満足するモル割合で使用方法が好適に実施される。ここで、上記式(1)は芳香族ジカルボン酸成分(a)と芳香族ジオール成分(b)との仕込みモル比を表わしている。この比A/Bが0.95より大きく、1.05以下である場合、生成するポリマーは実質的には下記式(I)

【0045】

【化15】

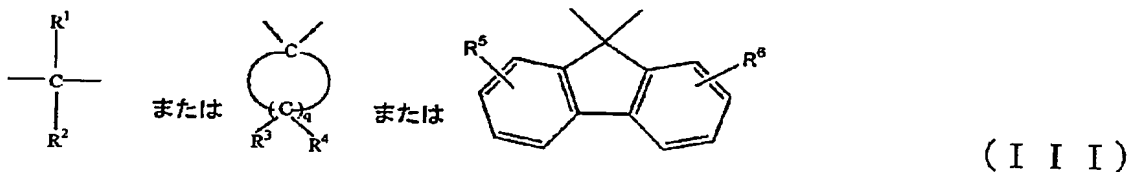


【0046】

[上記式中の(I)のA<sup>1</sup>は置換されてもよい芳香族基であり、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は各々置換されてもよいフェニレン基である。Xは下式群(III)

【0047】

【化16】



【0048】

から選ばれる基を表す。上記式群(III)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5または6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。qは4～10の整数を示す。]

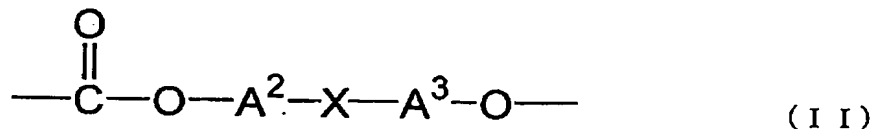
で表される構成単位からなる全芳香族ポリエステルとなる。すなわち本発明は全芳香族ポリエステルの樹脂組成物及びその製造方法をも含有する。

A/B比が0.95以下になり、かつ0に近づくにつれて、得られるポリマーは上記式(I)で表される構成単位に加え、下記式(II)からなる構成単位を次

第に含有するようになる。

【0049】

【化17】



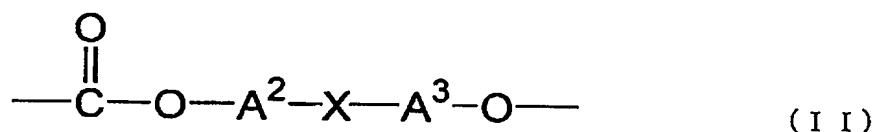
【0050】

〔上記式 (I I) 中の  $A^2$ 、 $A^3$  は各々置換されてもよいフェニレン基である。X は上記式 (I) の定義と同じである。〕

さらに  $A/B$  が 0.2 より小さくなり 0 に近づく場合生成するポリマーは実質的には下記式 (I I)

【0051】

【化18】



【0052】

で表される構成単位からなる全芳香族ポリカーボネートとなる。すなわち本発明は全芳香族ポリカーボネートに被覆された炭素繊維及びその製造方法をも包含する。

【0053】

上記モル比 ( $A/B$ ) が 1.05 より大きいと、ポリマーの重合度が上がり難くなるので、好ましくない。

【0054】

一方、上記式 (2) は、芳香族ジカルボン酸成分 (a) と芳香族ジオール成分 (b) のモル数の和に対するジアリールカーボネート (c) のモル数の比を表わしている。この比  $C/(A+B)$  が 0.9 より小さいと生成するポリマーの重合が遅くなり易く、また、1.2 より大きいと得られるポリマーの着色が激しくなるので、何れも好ましくない。上記式 (2) において、 $0.95 \leq C/(A+B$

)  $\leq 1.15$  の範囲が好ましく、さらには  $0.97 \leq C / (A+B) \leq 1.10$  の範囲が特に好ましい。

#### 【0055】

本発明では (a), (b), (c) に加え反応前にあらかじめ炭素繊維 (N) を

$$0.001 \leq (n) / (m) \leq 1.0 \quad (3)$$

[式中、mは芳香族ジカルボン酸成分 (a)、芳香族ジオール成分 (b)、ジアリールカーボネート (c) の重量部の和を示し、(n) は炭素繊維 (N) の重量部を示す。]

を満足する割合で加え反応を行うことを特徴としている。

ここでいう炭素繊維 (N) は先にのべたものと同義である。

#### 【0056】

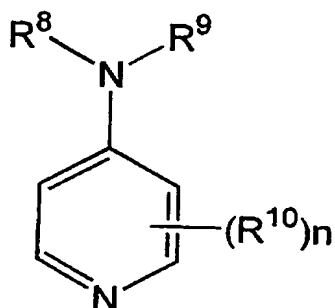
上記重量比 (n) / (m) が 0.001 より小さいと、ポリマー中からの炭素繊維成分の単離が困難であり好ましくない。また、重量比 (n) / (m) が 1.0 より大きいと、炭素繊維のポリマーの被覆が十分でなく好ましくない。本発明者らの研究では、上記式 (3) において、 $0.01 \leq (n) / (m) \leq 0.8$  の範囲が好ましく、 $0.01 \leq A/B \leq 0.5$  の範囲が特に好ましいことが判明している。

#### 【0057】

本発明の方法は、上記化合物 (a)、(b)、(c) および (N) を、下記式 (VII)

#### 【0058】

【化19】



(VII)

【0059】

[上記式(VII)中、 $R^8$ 、 $R^9$ は、各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。また、 $R^8$ と $R^9$ との間に結合があってもかまわない。 $R^{10}$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基から選ばれる少なくとも1種の基である。 $n$ は0～4の整数を示す。]

で示されるピリジン系化合物の存在下で反応を行うことを特徴とする。

【0060】

このようなピリジン系化合物としては、例えば、4-アミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、4-ピペリジノピリジン、4-ピロリノピリジン、2-メチル-4-ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。これらのうち、4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジンが特に好ましい。

【0061】

この反応においては、初めは主としてジアリールカーボネート(c)が芳香族ジカルボン酸成分(a)および芳香族ジオール成分(b)と反応してフェノール類を生じる。一般に芳香族ジカルボン酸は溶解性が低いため、この初期の反応が開始されるには高温を要し、また初期反応が終結する迄には長時間を必要とする。しかし、上記のような特定のピリジン系化合物を用いると、予想外にもこの初

期のフェノール類の発生が非常に低温で、しかも短時間で終了する。また驚くべきことに、全芳香族ポリエステルカーボネート製造後期においてもエステル交換触媒として働き、短時間で高重合度のポリマーを得ることができる。

#### 【0062】

上記ピリジン系化合物の使用量は、いわゆる触媒量でよいが上記成分 (a) 1 モルに対して、0.00001 モルから 0.05 モルが好ましく、0.0001 モルから 0.005 モルがさらに好ましい。

#### 【0063】

本発明の方法において、上記ピリジン化合物の存在下で加熱重合する際の重合温度は、200～400℃とするのが適当である。ここで重合温度とは、重合後期あるいはその終了時における反応系の温度を意味する。重合温度が200℃より低いと、ポリマーの熔融粘度が高くなるため高重合度のポリマーを得ることができず、また400℃よりも高いと、ポリマー劣化等が生じやすくなるので好ましくない。

#### 【0064】

本発明では上記ピリジン系化合物のほかに重合速度を高めるために、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を用いることができる。

#### 【0065】

これらの触媒の具体例としてリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属類及び／又はマグネシウム、カルシウム等アルカリ土類金属類の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、炭酸水素塩を挙げることができる。これら中でも炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、ビスフェノールAのジナトリウム塩が特に好ましい。

#### 【0066】

本発明では上記ピリジン系化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩のほか従来公知のエステル交換触媒を使用しても差し支えない。

#### 【0067】

これらアルカリ金属類は、アルカリ土類金属類の使用量はいわゆる触媒量でよく上記成分 (b) 1 モルに対して 0.01 μmol % から 0.05 mol % が好

ましく、 $0.1 \mu\text{mol}\%$ から $0.005 \text{mol}\%$ がさらに好ましい。

#### 【0068】

本発明の方法では、重合反応温度の初期は比較的低温とし、これを徐々に昇温して最終的に上記重合温度にすることが好ましい。この際の初期重合反応の重合温度は、好ましくは $160 \sim 320^\circ\text{C}$ である。

#### 【0069】

該重合反応は常圧下もしくは減圧下で実施されるが、初期重合反応時は常圧下とし、徐々に減圧とすることが好ましい。また、常圧時には反応系は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下とすることが好ましい。重合反応時間は特に制限はないが、およそ $0.2 \sim 20$ 時間程度である。

#### 【0070】

なお、本発明の方法では、上記各成分 (a)、(b)、(c)、(N) を反応の当初から同時に反応容器に仕込むのが好ましいが、モル当量分のジアリールカーボネートを反応開始から数回に分けて反応容器に導入することも可能である。

#### 【0071】

上述したように本発明の方法により得られる全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネートおよび全芳香族ポリカーボネートは、いずれも非晶性ポリマーであり、これを用いて例えば射出成形等の熔融成形法により成形品を得ることができる。そして、本発明の方法により得られるポリマーが非晶性であることは、例えばDSCによりその融点を得られない等の現象から確認することができる。

#### 【0072】

上記の方法により得られる全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネートおよび全芳香族ポリカーボネートのそれぞれの還元粘度は $0.05 \sim 3.0$ 、好ましくは $0.3 \sim 2.5$ である。還元粘度が $0.05$ より小さいと樹脂組成物として期待される機械特性が得られず、 $3.0$ より大きいものは実質的に製造が困難である。

#### 【0073】

上記の方法により得られる炭素繊維を含む全芳香族ポリエステル、全芳香族ポ

リエステルカーボネートおよび全芳香族ポリカーボネートのいずれかをジクロロメタン、フェノール／1,1,2,2-テトラクロロエタン混合溶媒に一度溶解し、ろ過する事で本発明の全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネートおよび全芳香族ポリカーボネートのいずれかに被覆された炭素繊維を得る事が出来る。

#### 【0074】

##### 【発明の効果】

本発明の炭素繊維は、熱可塑性樹脂により炭素繊維の表面を被覆することにより、炭素繊維とマトリックスである樹脂との親和性が増大し、熱可塑性樹脂と炭素繊維の組成物の物性が向上する。

#### 【0075】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【0076】

遠心分離：MILLIPORE社製パーソナル遠心機チビタンを用いて行った。

炭素繊維を被覆する全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネート、全芳香族ポリカーボネートの量：全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネート、全芳香族ポリカーボネートで被覆された炭素繊維をリガク社製示差熱走査熱量天秤、TG-8120を用いAir中、昇温速度10℃/minで1500℃まで加熱し熱可塑性樹脂と炭素繊維の分解に由来する重量減少の比から求めた値である。

#### 【0077】

##### <参考例1>

昭和電工製社製カーボンナノチューブVGCF1重量部に硫酸30重量部を加えた後、発煙硝酸10重量部をゆっくりと滴化する。滴下が終了した後、70℃の温水浴中で28kHzの超音波にて1時間処理する。反応終了後の溶液を100重量部の水に加え希釈し孔径0.22μmのテフロン製メンブレンフィルター

にて吸引ろ過及び水にて水洗し単離した。

### 【0078】

#### [実施例 1]

2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA) 25.08重量部、ジフェニルカーボネート 23.54重量部、参考例1にて得られた炭素繊維 0.5重量部、ビスフェノールAジナトリウム塩 0.014重量部、ジメチルアミノピリジン 0.061重量部を攪拌装置、減圧装置および蒸留塔等を具備した反応装置に仕込み、180℃、N<sub>2</sub> 雰囲気下、30分間攪拌し溶解した。

### 【0079】

次いで同温度で100mmHgの減圧下、1時間フェノールを溜去しつつ反応させた。さらに200℃に昇温しつつ、30mmHgに減圧し、同温度、同圧力で1時間反応せしめた。さらに反応系を280℃に昇温し、0.5mmHg(6.7Pa)に減圧し、同条件下にて0.3時間重合を行い、炭素繊維を含有する全芳香族ポリカーボネートを得た。

### 【0080】

続いてこの全芳香族ポリカーボネート 20重量部にジクロロメタン 2000重量部を加え全芳香族ポリカーボネートを溶かし孔径 0.22μmのテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過洗浄し全芳香族ポリカーボネートに被覆された炭素繊維を得た。このようにして得られた炭素繊維 0.1重量部を100重量部のジクロロメタン中に超音波にて分散させ遠心加速度が51000m/s<sup>2</sup>の遠心分離処理を1分間行ったところ得られた沈殿物は0.03重量部であった。また炭素繊維を被覆した全芳香族ポリカーボネートは23.3wt%であった。

### 【0081】

#### [実施例 2]

テレフタル酸 5.81部、イソフタル酸 2.49部、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称:ビスフェノールA) 12.56部、ジフェニルカーボネート 22.49部、参考例1にて得られた炭素繊維 0.2重量部及び4-ジメチルアミノピリジン 0.0061部を攪拌装置および窒素導入口を備え



た真空留出系を有する反応容器に入れ、反応容器中を窒素雰囲気とした後、常圧下200℃で反応を開始した。30分後常圧のまま220℃に昇温し、同温度にてフェノールの留出を確認した後、系内を徐々に減圧した。反応開始から3時間後、原料が均一に溶解していることを確認した。

#### 【0082】

その後さらに、昇温、減圧し、反応開始から5時間後、系内の最終到達温度を320℃、真空度を約0.5 mmHg (66.7 Pa) とした。同条件下にて0.3時間重合を行い、炭素繊維を含有する全芳香族ポリエステルカーボネート19重量部を得た。

#### 【0083】

続いてこの全芳香族ポリエステルカーボネート19重量部にフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶媒(重量比60/40)2000重量部を加え全芳香族ポリエステルカーボネートを溶かし孔径0.22  $\mu\text{m}$  のテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過洗浄し全芳香族ポリエステルカーボネートに被覆された炭素繊維を得た。このようにして得られた炭素繊維0.1重量部を100重量部のジクロロメタン中に超音波にて分散させ遠心加速度が51000  $\text{m/s}^2$  の遠心分離処理を1分間行ったところ得られた沈殿物は0.04重量部であった。また炭素繊維を被覆した全芳香族ポリエステルカーボネートは32.5 wt %であった。

#### 【0084】

##### [実施例3]

テレフタル酸5.81部、イソフタル酸2.49部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称:ビスフェノールA)11.42部、ジフェニルカーボネート21.75部、を用いたほかは実施例2と同様の操作を行い全芳香族ポリエステルに被覆された炭素繊維を得た。このようにして得られた炭素繊維0.1重量部を100重量部のジクロロメタン中に超音波にて分散させ遠心加速度が51000  $\text{m/s}^2$  の遠心分離処理を1分間行ったところ得られた沈殿物は0.05重量部であった。また炭素繊維を被覆した全芳香族ポリエステルは26.9 wt %であった。

【0085】

[比較例1]

昭和電工製社製カーボンナノチューブ (V G C F) 0.1 重量部を 100 重量部のジクロロメタン中に超音波にて分散させ遠心加速度が  $51000\text{ m/s}^2$  の遠心分離処理を 1 分間行ったところ得られた沈殿物は 0.09 重量部であった。各種物性を表 1 にまとめる。

【0086】

【表 1】

	遠心分離		示差熱走査熱量天秤
実施例	遠心分離に使用した溶媒/量 (重量部)	沈殿し回収された炭素繊維 (重量部) /使用した炭素繊維 (重量部)	炭素繊維を被覆する熱 可塑性樹脂の量 (wt%)
実施例1	ジクロロメタン/100	0.03/0.1	23.3
実施例2	ジクロロメタン/100	0.04/0.1	32.5
実施例3	ジクロロメタン/100	0.05/0.1	26.9
比較例1	ジクロロメタン/100	0.08/0.1	—

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素繊維と樹脂との組成物を製造する際に、炭素繊維は樹脂、溶剤との接着性、親和性が悪く、当該組成物は機械強度の向上が期待できない。

【解決手段】 炭素繊維と樹脂との組成物を製造するに際して、樹脂との親和性を向上させるため炭素繊維の表面をマトリックスで有る樹脂と相溶性の高い樹脂、すなわち特定構造の全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルカーボネート、全芳香族ポリカーボネートのいずれかであらかじめ被覆した炭素繊維、及びその製造方法を提供する事に有る。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社